

Rozpouštění křemičitých skel – vliv iontů alkalických zemin

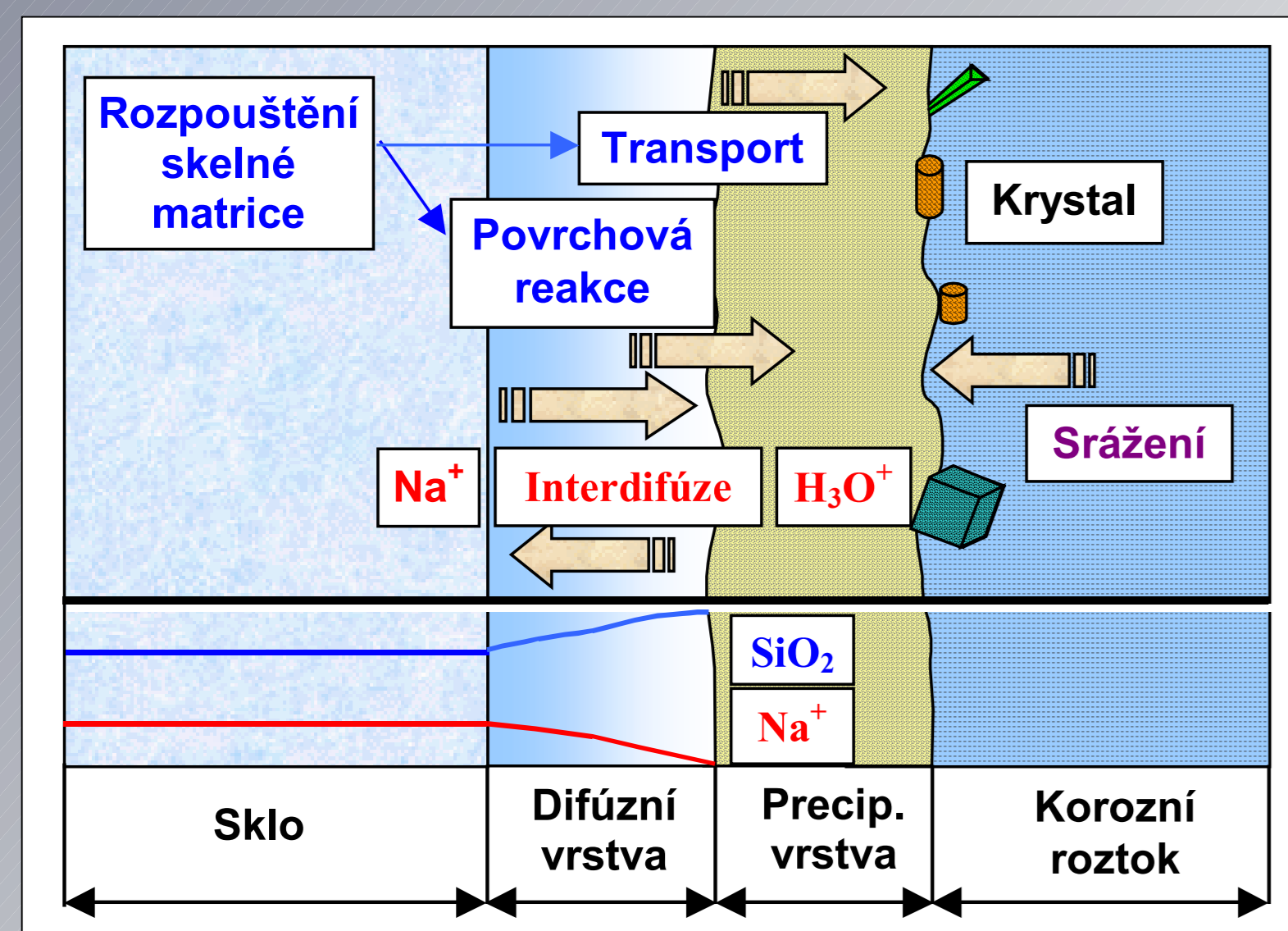
Jana Hamáčková, Antonín Jiříčka, Aleš Helebrant

Vysoká škola chemicko – technologická, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6, tel.: +420 2 24354175

ÚVOD

Koroze křemičitých skel je komplexní proces skládající ze tří dílčích dějů:

- rozpouštění matrice SiO_2
- zpětné srážení rozpuštěných složek skla ve formě málo rozpustných sloučenin (křemičitany, sírany, uhličitany), případně srážení složek obsažených v roztoku
- interdifúze pohyblivých složek skla (alkalické ionty, ionty alkalických zemin) a H_3O^+ iontů.



Obr. 1. Schematické znázornění koroze skla

Poslední z dějů lze poměrně přesně popsat II. Fickovým zákonem rozšířeným o představu pohyblivého rozhraní. Rychlost jeho pohybu je dána rychlostí rozpouštění matrice SiO_2 , která může být ovlivněna vznikem sekundárních precipitovaných vrstev. Rychlost rozpouštění je pak zpomalena transportem produktů povrchové reakce vrstvou precipitátu. Jestliže uvažujeme pouze zpětné srážení složek původně obsažených ve skle, lze předpokládat především srážení málo rozpustných křemičitanů alkalických zemin.

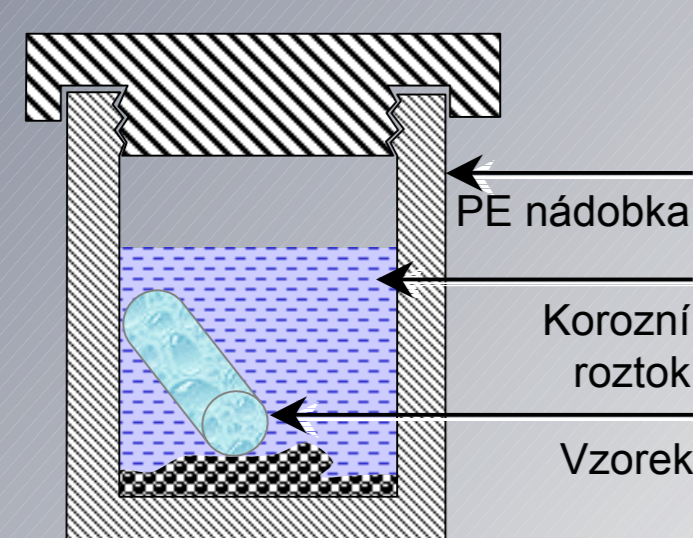
CÍL PRÁCE

Cílem práce bylo sledovat rozdíly v rychlosti rozpouštění křemičité matrice skel obsahujících ionty Ca^{2+} nebo Mg^{2+} a porovnat jejich vliv při krátkodobé a dlouhodobé interakci s vodnými roztoky.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Modelová skla SK1 a SK2

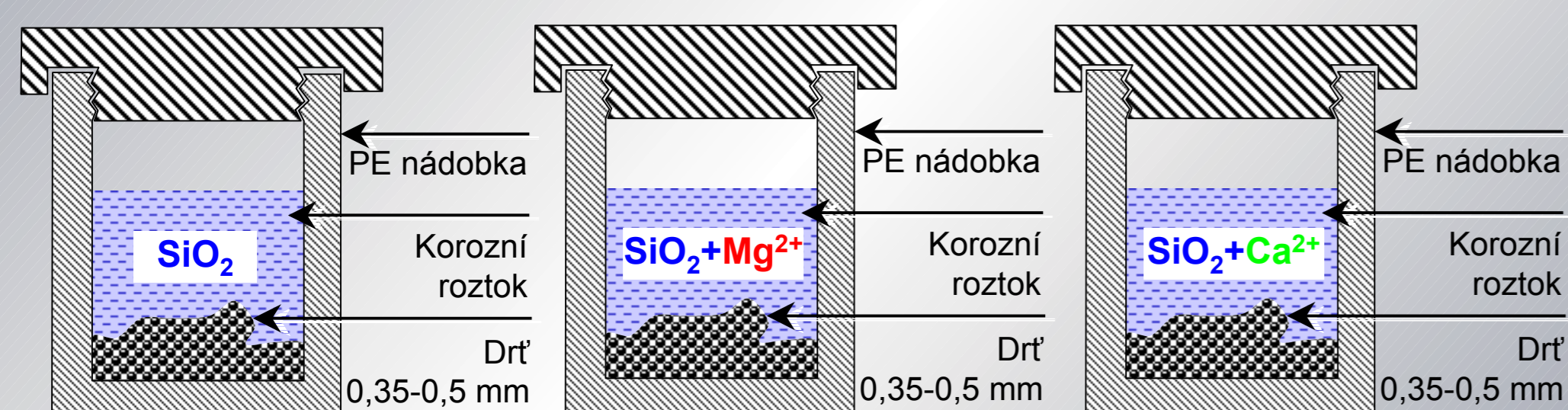
Statické testy byly provedeny na modelových sklech o složení v mol% - 75% SiO_2 , 15% Na_2O , 10% CaO (SK1) a 75% SiO_2 , 15% Na_2O , 10% MgO (SK2). Interakce skelné drtě (frakce 0,315-0,5 mm) s deionizovanou vodou probíhala v polyethylenových baňkách při teplotě 80°C. Maximální doba expozice byla 22 dnů a poměr $S/V = 298,1 \text{ m}^{-1}$.



Obr. 2. Statický test na modelových sklech SK1, SK2

Simulace dlouhodobé koroze

Dlouhodobá koroze vícesložkových skel byla simulována pomocí interakce systému křemenné sklo – koncentrované roztoky. Byly zvoleny tři typy roztoků: 1) roztok se zvýšeným obsahem SiO_2 (200 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) 2) roztok SiO_2 (200 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) a Ca^{2+} iontů (30 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) 3) roztok SiO_2 (200 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) a Mg^{2+} iontů (30 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$). Drť křemenného skla byla vystavena expozici ve 100 cm^3 roztoku v maximálním čase 27 dní při teplotě 60°C. Toto uspořádání simuluje situaci při dlouhodobé korozi, kdy je značná část složek původně obsažených ve skle převedena do roztoku a dochází k jeho přesycení vůči křemičitanům Ca^{2+} a Mg^{2+} .



Obr. 3. Koroze křemenného skla v přítomnosti SiO_2 , Ca^{2+} , Mg^{2+}

Použité metody:

- AAS – koncentrace Si, Ca, Mg a Na v korozním roztoku
- SEM/EDS – mikroanalýza povrchu korodovaných vzorků
- SNMS – koncentrační profily prvků v povrchové vrstvě skla

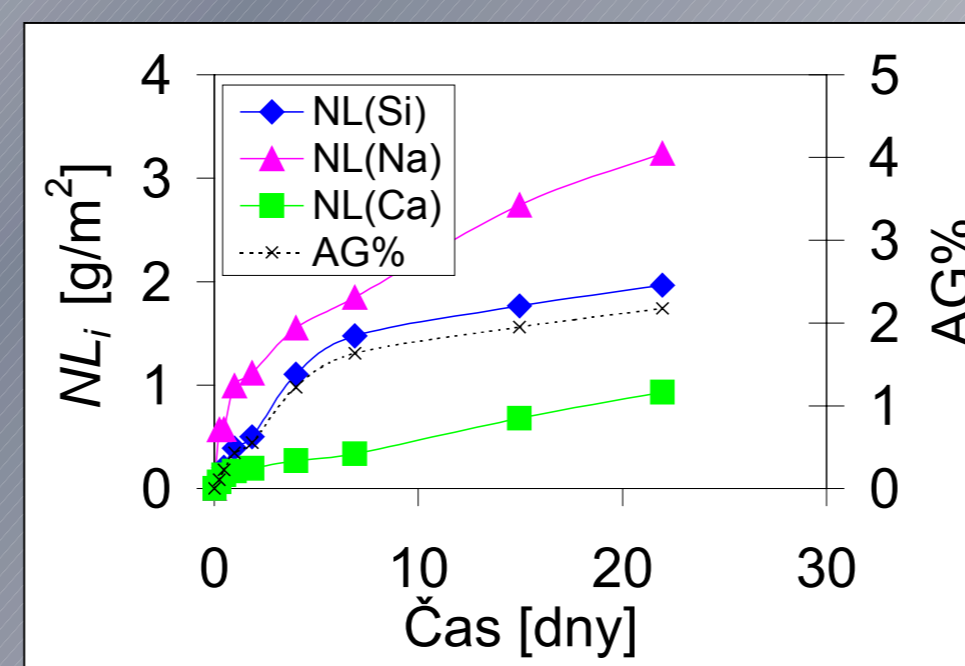
VÝSLEDKY A DISKUSE

Rozpouštění modelových skel

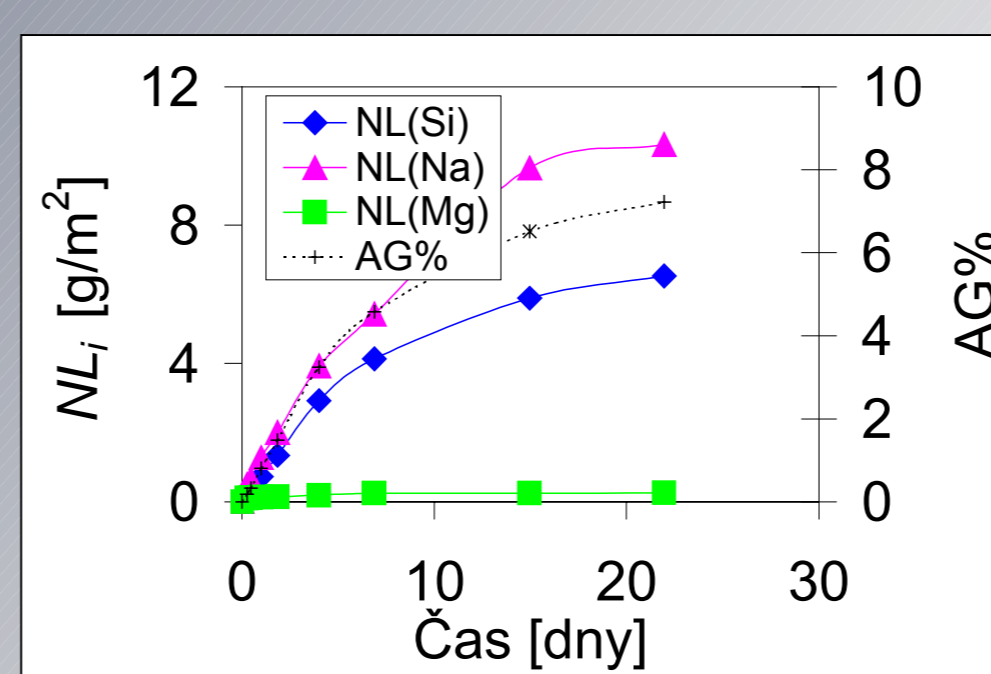
V případě rozpouštění modelových skel SK1 a SK2 byly z časové závislosti koncentrace SiO_2 v roztoku určena normalizovaná množství složek převedených do roztoku (NL_i) a normalizované počáteční a konečné rychlosti převodu složek skla do roztoku (NR_i), vztažené na hmotnostní zlomek (x_i) v původním skle. Hodnoty NL_i pro SK1 a SK2 znázorňují následující grafy.

$$NL_i = 10^{-2} \frac{C_i}{X_i S} \quad [\text{g}/\text{m}^2] \quad AG = 10^{-4} \frac{C_{Si} V}{m_0 X_{Si}} \quad [\%]$$

Hodnota AG v % udává množství skla, které přešlo do roztoku.



Graf 1.: Modelové sklo SK1 korodované v deionizované vodě při 80°C



Graf 2.: Modelové sklo SK2 korodované v deionizované vodě při 80°C

Z výsledků analýzy korozních roztoků vyplývá, že rozpouštění skel SK1 a SK2 má inkongruentní charakter. Normalizované množství Na^+ je vyšší v důsledku interdifúze, zatímco množství Me^{2+} iontů je nižší v důsledku přesycení korozního roztoku a zpětného srážení.

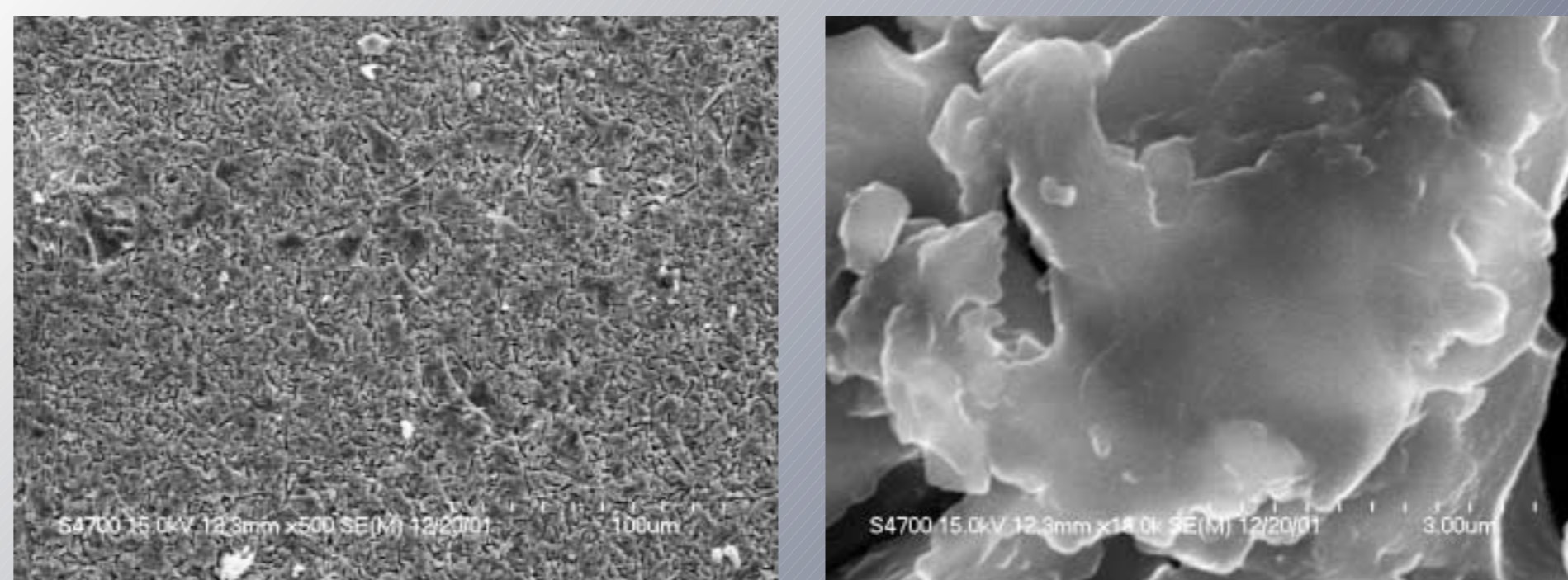
Rozpouštění matrice SiO_2

$$NR_{Si} = \frac{1}{x_{Si}} \frac{dc}{dt} \frac{V}{S} \quad [\text{g}/\text{m}^2/\text{den}]$$

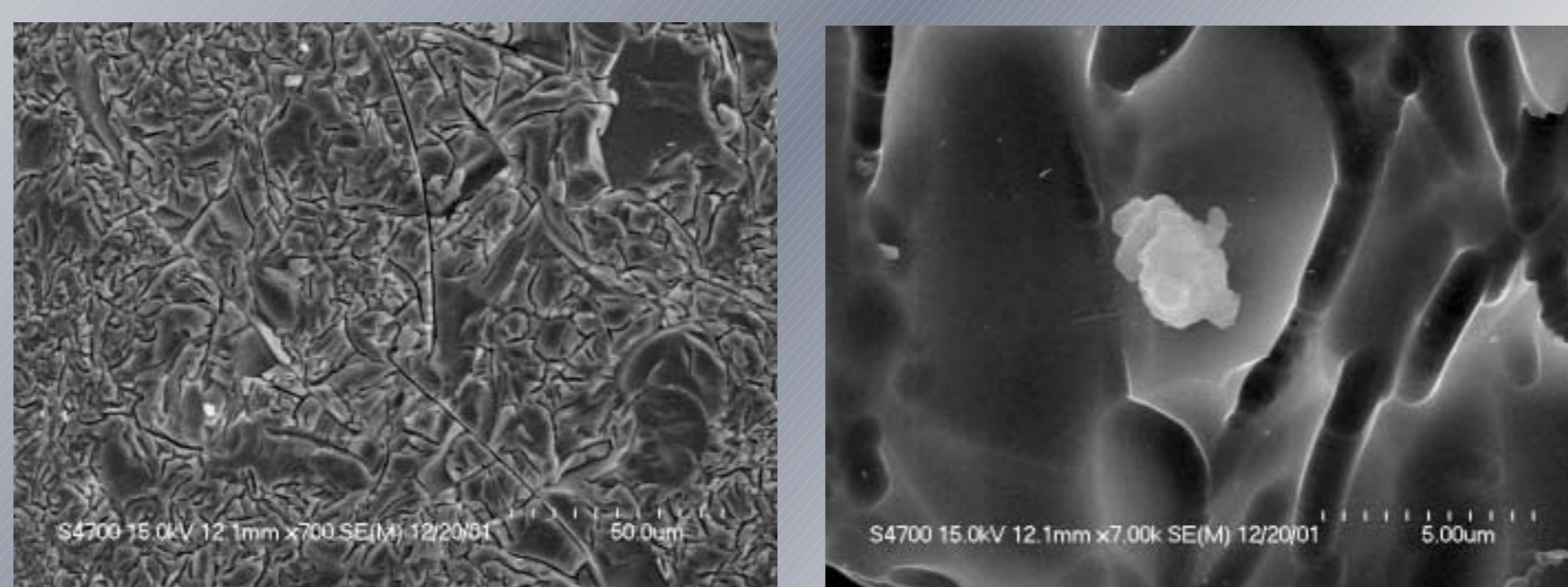
Tab.1.: Porovnání počáteční a ustálené rychlosti rozpouštění

| | SK1 [g/m ² /den] | SK2 [g/m ² /den] |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| 6 hodin | 0.38 | 0.68 |
| 22 dní | 0.05 | 0.09 |

Z naměřených hodnot pH vyplývá, že během 6 hodin experimentu dochází k vzrůstu hodnot pH, u skla SK1 z počáteční hodnoty 6.8 na 10.05 a u skla SK2 z 6.8 na hodnotu 9.96. Při těchto hodnotách pH nelze přičíst snížení rychlosti rozpouštění postupnému sycení roztoku oxidem křemičitým. Nízké hodnoty $NL_{\text{Ca,Mg}}$ potvrzují možnost zpětného srážení křemičitanů hořečnatých resp. vápenatých.



Obr. 4. SK1 modelové sklo po 2 dnech expozice v deionizované vodě při teplotě 80°C (zvětšeno 500x, 18000x)

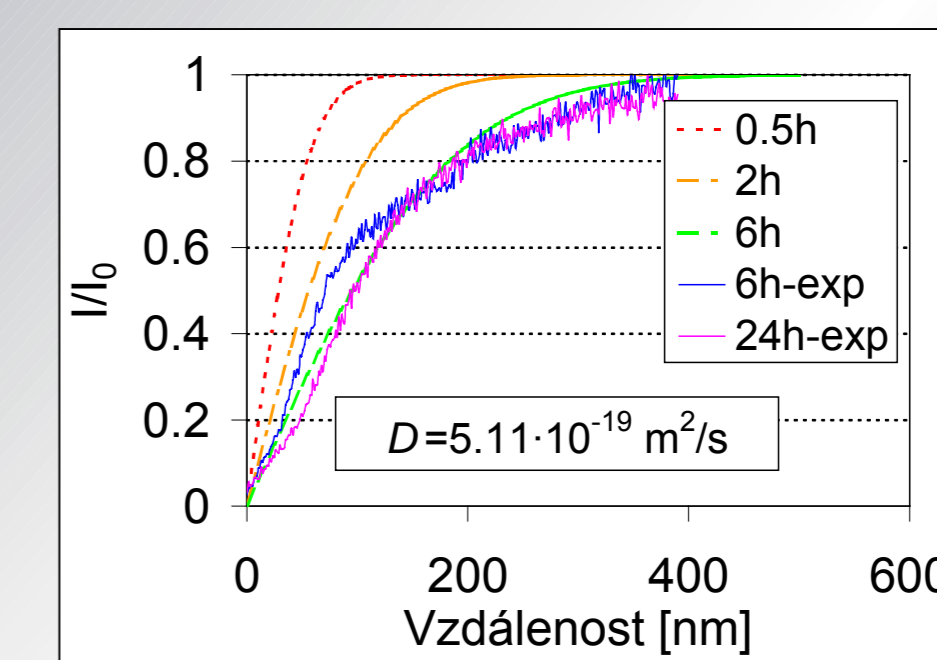


Obr. 5. SK2 modelové sklo po 2 dnech expozice v deionizované vodě při teplotě 80°C (zvětšeno 700x, 7000x)

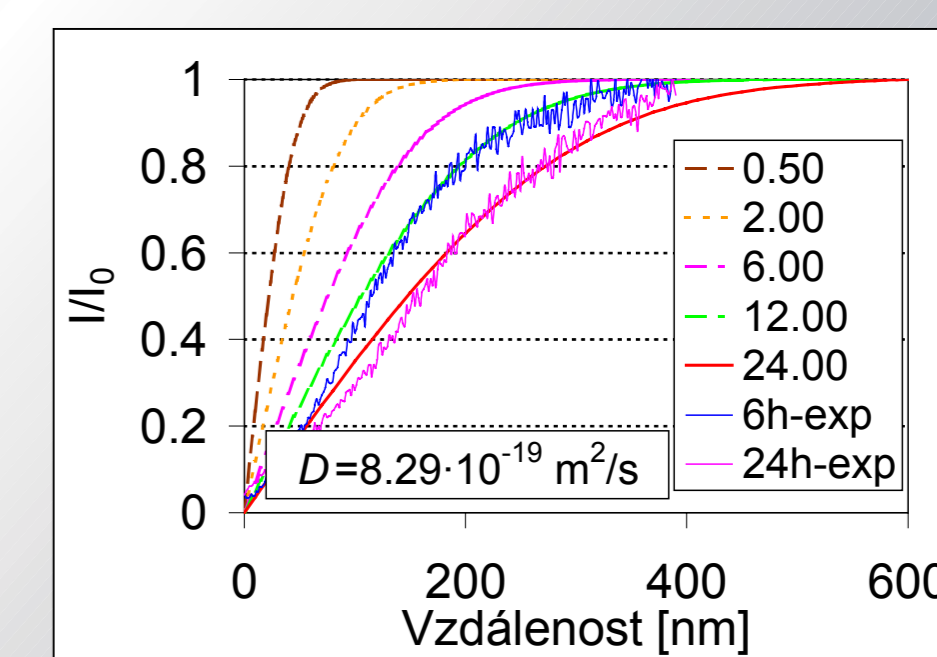
Z výsledků SEM-EDS analýzy vyplývá, že v počátečních časech expozice je povrch vzorků porézni a amorfni s obdobným složením jako původní sklo a oblastmi se zvýšenou koncentrací Ca a Mg.

Interdifúze $\text{Na}^+/\text{H}_3\text{O}^+$

Z grafů koncentračních profilů sodíku vyplývá, že difúze sodných iontů ovlivňuje korozní změny v počáteční fázi interakce, než dojde k vyrovnání rychlosti rozpouštění skelné matrice a rychlosti tvorby difúzní vrstvy.



Graf 3.: Srovnání koncentračního profilu sodíku naměřeného metodou SNMS a výpočtem z II. Fickova zákona rozšířeného o představu pohyblivého rozhraní pro modelové sklo SK1

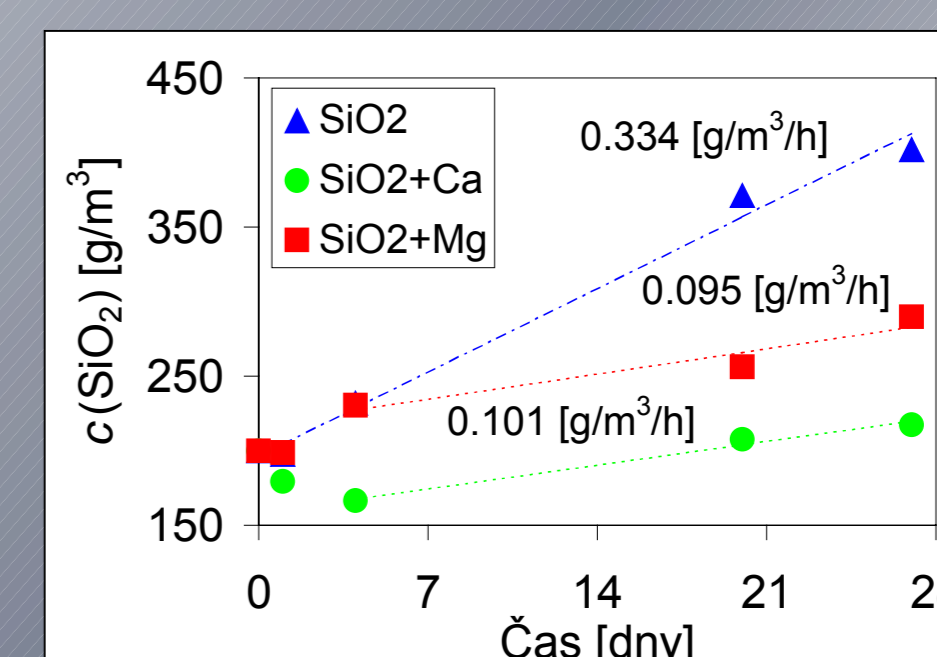


Graf 4.: Srovnání koncentračního profilu sodíku naměřeného metodou SNMS a výpočtem z II. Fickova zákona rozšířeného o představu pohyblivého rozhraní pro modelové sklo SK2

Z výsledků na modelových sklech vyplývá, že pro relativně krátkou dobu interakce nemá vznikající precipitovaná vrstva ochranný charakter a rychlost rozpouštění je více ovlivněna povrchovou reakcí než transportem produktů touto vrstvou.

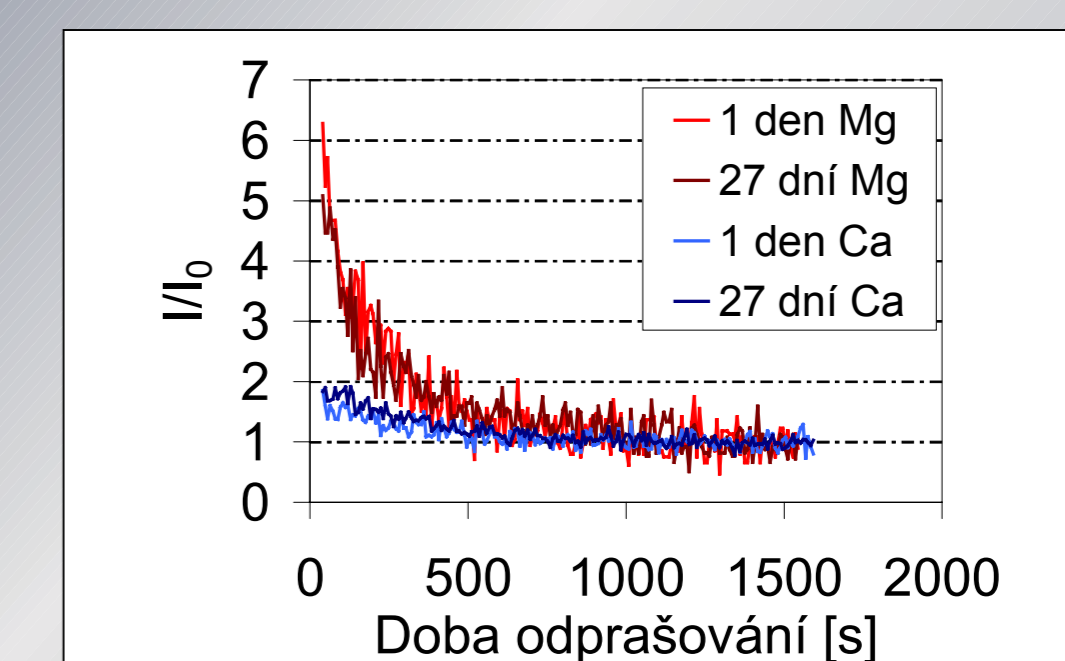
Simulace dlouhodobé koroze

Experimentální simulace dlouhodobé koroze je znázorněna na grafu 5 a 6. Rychlost rozpouštění je přibližně 3x nižší v roztoku obsahujícím Me^{2+} ionty v porovnání s roztokem obsahujícím pouze SiO_2 .



Graf 5.: Časová závislost koncentrace SiO_2 [1]

Lze tedy předpokládat ustálenou difúzi produktů povrchové reakce precipitovanou vrstvou konstantní tloušťky. Tato představa byla potvrzena i SNMS analýzou povrchu vzorků. Na povrchu původního křemenného skla byla prokázána přítomnost Ca^{2+} a Mg^{2+} iontů. Tloušťka vrstvy byla téměř stejná po 1 a 27 dnech interakce.



Graf 6.: Ca/Mg koncentrační profily

Simulace dlouhodobé koroze potvrdila možnost vzniku precipitovaných vrstev srážením z roztoku. Tyto vrstvy mají ochranný charakter. Rychlost rozpouštění není závislá na druhu iontů Me^{2+} .

ZÁVĚR

Dlouhodobá koroze

- Řídící děj = transport produktů povrchové reakce vrstvou precipitátu konstantní tloušťky
- Rychlost rozpouštění nezávisí na druhu iontů Me^{2+}

Krátkodobá koroze

- Rychlost rozpouštění skel s Mg^{2+} ionty zhruba dvakrát vyšší než u skla s Ca^{2+} ionty
- Rychlost rozpouštění křemičité sítě skla je řízena spíše povrchovou reakcí, než transportem produktů přes precipitovanou vrstvou

[1] Helebrant A., Polnická K., Heide G.: In Proc. XIXth Int. Congres on Glass (Extended Abstracts), Society of Glass Technology, Edinburg 2001, pp.502-503